

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-095348  
(43)Date of publication of application : 09.04.1999

---

(51)Int.Cl. G03C 1/035  
G03C 1/07  
G03C 1/09  
G03C 5/31  
G03C 5/395

---

(21)Application number : 09-253554 (71)Applicant : KONICA CORP  
(22)Date of filing : 18.09.1997 (72)Inventor : HOSHINO HIROMI

---

## (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND ITS PROCESSING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a silver halide photographic sensitive material high in sensitivity and stabilized in running performance even in the case of rapid and low-replenished processing and improved in storage stability at a high temperature and high humidity by incorporating specified flat silver halide grains in a silver halide emulsion layer and sensitizing the silver halide grains with a specified compound.

**SOLUTION:** This silver halide emulsion layer contains the flat silver halide grains having [111] crystal faces as principal faces and a circle-corresponding diameter of 0.5–3.0  $\mu\text{m}$  and a thickness of 0.07–0.30  $\mu\text{m}$  and having silver halide protuberances of face-centered cubic lattice structure epitaxially attached to the circumferential edges of the host flat silver halide grains. These silver halide grains are chemically sensitized with the compound represented by the formula:  $[\text{AuL}_1]^+X^-$  or  $[\text{Au}_2\text{L}_{13}]^{3+}X^-$  which L<sub>1</sub> is a cyclic ligand having at least 2 thioether and/or selenazol groups in the ring; this compound contains 12–30 atoms in the circular structure; and X<sup>−</sup> is an anion.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-95348

(43)公開日 平成11年(1999)4月9日

(51)Int.Cl.<sup>\*</sup>  
G 0 3 C 1/035

1/07  
1/09  
5/31

識別記号

F I  
G 0 3 C 1/035

1/07  
1/09  
5/31

G  
H

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-253554

(22)出願日 平成9年(1997)9月18日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 星野 博美  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及び処理方法

(57)【要約】 (修正有)

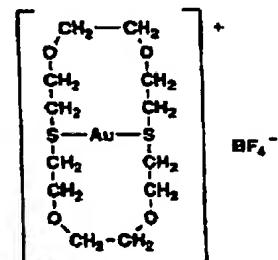
【課題】 迅速、低補充処理においても高感度、ランニング性能も安定し、さらに高温、高湿下での保存性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法の提供。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を含むハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中に(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5~3.0μm、厚みが0.07~0.3μmであるホスト平板状粒子の周縁部にエピタキシ接合部を形成する面心立方格子構造のハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着した平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、かつ該粒子が下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種で化学増感されているハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(1)

[AuL<sup>1</sup>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> 又は [Au,L<sup>1</sup>,]<sup>++</sup>2X<sup>-</sup>

例



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中に(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5~3.0μm、厚みが0.07~0.3μmであるホスト平板状ハロゲン化銀粒子の周縁部にエビタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のハロゲン化銀突起部をエビタキシャル付着した平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、かつ該ハロゲン化銀粒子が下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種で化学増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

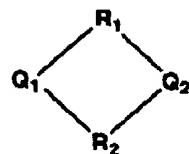
## 一般式(1)

$[AuL^1] \cdot X^-$  又は  $[Au, L^1,] \cdots 2X^-$   
(式中、 $L^1$ は、少なくとも2つのチオエーテル基及び／又はセレノエーテル基を環内に含む環状配位子であり、かつ該化合物は環状構造中に12~30個の原子を含んで成り、 $X^-$ はアニオンである。)

【請求項2】 前記環状配位子 $L^1$ が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【化1】

## 一般式(2)



(式中、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は各々独立して硫黄又はセレン原子を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ はアルキレン基であり、その鎖は炭素原子に加えて酸素、硫黄、セレン及び窒素などのヘテロ原子を包含してもよい5~14個の原子を含んで成り、かつカルボン酸エステル又はカルボン酸アミド連結基などのような官能基を包含してもよい。アルキレン基は、アルキル基又は別の官能基、例えばカルボン酸類又はエステル類、アミド類、アルコキシド類及びアルコール類などで置換されていてもよい。)

【請求項3】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中に(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5~3.0μm、厚みが0.07~0.3μmであるホスト平板状ハロゲン化銀粒子の周縁部に、エビタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のハロゲン化銀突起部をエビタキシャル付着した平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、かつ該ハロゲン化銀粒子が下記一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種で化学増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 一般式(3)

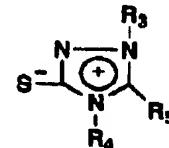
$[AuL^1] \cdot X^-$  又は  $[AuL^1L^2] \cdot X^-$   
(式中、 $L^1$ はメソイオン化合物であり、 $X^-$ はアニオ

ン、 $L^2$ はルイス供与体配位子である。)

【請求項4】 前記メソイオン化合物 $L^2$ が下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項3記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【化2】

## 一般式(4)



(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は各々は置換、無置換のアルキル基、アルケニル基、アミノ基又はアリール基である。)

【請求項5】 前記ルイス供与体配位子 $L^2$ がP( $R_6$ )であり、 $R_6$ が炭素数1~6のアルキル基であることを特徴とする請求項3又は4に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 チオシアノ酸化合物の存在下で化学増感されることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を現像液及び定着液の補充量が、処理するハロゲン化銀写真感光材料1m<sup>2</sup>当たり200ml以下で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料(以下、感光材料ともいいう)及びその処理方法に関する。詳しく述べては迅速、低補充処理においても高感度で、ランニング性能も安定し、さらに高温、高湿下での保存性が改良された感光材料及びその処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロニクスの進歩により、映像へのアクセスタイムの短縮化が飛躍的に進み、感光材料もますます迅速処理が要求されている。

【0003】 一方、1995年より写真処理廃液の海洋投棄が禁止され、焼却処理が行われているが、処理廃液の陸上処理はエネルギー及びコストの高騰を招き、処理廃液の抑制のため処理液の補充量の低減が望まれていた。

【0004】 しかし、処理の迅速化及び補充量の低減は、感光材料の濃度やガンマの低下又は濃度ムラの発生を招き処理安定性が劣化する欠点を有する。これらの欠点を改良する手段としては、ハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズを小さくする、高アスペクト比で粒子厚みの小さい平板状粒子を用いるなどの方針によって現像銀のカバリングパワーを上げることにより塗布銀量を下げる事が知られている。しかし、粒子サイズを小さくすると感度低下を伴うので、従来感度を

維持するためには更なる増感が必要である。

【0005】従来、各種の増感技術により感光材料中の銀量を低減してきており、処理時間の短縮及び処理廃液の低減を進めてきたが、更なる迅速化及び／又は処理廃液の低減を進めるためには、尚一層の増感技術が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、迅速、低補充処理においても高感度、ランニング性能も安定し、さらに高温、高湿下での保存性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、以下の手段で上記目的を達成することを見出し、本発明に至った。

【0008】即ち、

1. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中に(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0μm、厚みが0.07～0.3μmであるホスト平板状ハロゲン化銀粒子の周縁部にエビタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のハロゲン化銀突起部をエビタキシャル付着した平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、かつ該ハロゲン化銀粒子が下記一般式

(1) で表される化合物の少なくとも1種で化学増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0009】一般式(1)

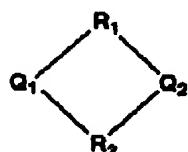
$[AuL^1] \cdot X^-$  又は  $[Au, L^1,] \cdots 2X^-$   
(式中、 $L^1$ は、少なくとも2つのチオエーテル基及び／又はセレノエーテル基を環内に含む環状配位子であり、かつ該化合物は環状構造中に12～30個の原子を含んで成り、 $X^-$ はアニオンである。)

2. 前記環状配位子 $L^1$ が下記一般式(2)で表されることを特徴とする1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0010】

【化3】

一般式(2)



【0011】(式中、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は各々独立して硫黄又はセレン原子を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ はアルキレン基であり、その鎖は炭素原子に加えて酸素、硫黄、セレン及び窒素などのヘテロ原子を包含してもよい5～14個の原子を含んで成り、かつカルボン酸エステル又はカルボン酸アミド連結基などのような官能基を包含してもよい。アルキレン基は、アルキル基又は別の官能基、例えばカルボン酸類又はエステル類、アミド類、アルコキシド類及びア

ルコール類などの他の官能基で置換されていてもよい。)

3. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層中に(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0μm、厚みが0.07～0.3μmであるホスト平板状ハロゲン化銀粒子の周縁部に、エビタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のハロゲン化銀突起部をエビタキシャル付着した平板状ハロゲン化銀粒子を含有し、かつ該平板状ハロゲン化銀粒子が下記一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種で化学増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0012】一般式(3)

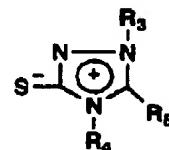
$[AuL^2] \cdot X^-$  又は  $[Au, L^2,] \cdots X^-$   
(式中、 $L^2$ はメソイオン化合物であり、 $X^-$ はアニオンで、 $L^2$ はルイス供与体配位子である。)

4. 前記メソイオン化合物 $L^2$ が下記一般式(4)で表されることを特徴とする3に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0013】

【化4】

一般式(4)



【0014】(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は各々は置換、無置換のアルキル基、アリル基、アミノ基又はアリール基である。)

5. 前記ルイス供与体配位子 $L^2$ がP( $R_6$ )<sub>3</sub>であり、 $R_6$ が炭素数1～6のアルキル基であることを特徴とする3又は4に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0015】6. チオシアノ酸化合物の存在下で化学増感されることを特徴とする1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0016】7. 1～6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を現像液及び定着液の補充量が、処理するハロゲン化銀写真感光材料1m<sup>2</sup>当たり200m

40 1以下で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0017】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明のホスト平板状ハロゲン化銀粒子の(111)面の周縁部にエビタキシー結合部を形成する面心立方格子構造のハロゲン化銀突起部をエビタキシャル付着した平板状粒子とは、ホスト平板状ハロゲン化銀粒子を調製した後、エビタキシー成長を行い調製する。以後、ホスト平板状ハロゲン化銀粒子を調製した時点でのハロゲン化銀粒子を「ホスト平板粒子」と呼ぶ。

【0019】本発明のエビタキシャル付着とは、一つの

結晶が他の結晶の表面にある定まった方位関係をとつて付着成長することをいう。結晶構造と格子面間隔の似た間に起こりやすく、通常、下地の結晶面と構造的によく符合する結晶面の層が育てられていく。

【0020】本発明のホスト平板粒子のハロゲン化銀組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれかが好ましい。例えば沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1～10モル%が好ましく、0.2～6モル%が更に好ましく、0.4～2モル%が特に好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子に少量の塩化銀を含有させることは可能であり、例えば米国特許第5,372,927号には、塩化銀含有率が0.4～20モル%の塩臭化銀平板状粒子について記載している。

【0021】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、二つの対向する平行な主平面を有し、主平面は(111)面である。円相当直径は0.5～3.0μmであり、好ましくは0.5～2.0μmである。厚みは0.07～0.3μmであり、好ましくは0.1～0.3μmである。

【0022】ここで円相当直径とは、塗布前の乳剤を電子顕微鏡で1万～5万倍に拡大撮影したプリント上より算出される平均投影面積径（以下、粒径と記す）のことである。該平板状ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径（該ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径）で示され、厚みとは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する2つの平行な主平面間の距離を示す。

【0023】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は粒径分布の狭いことが好ましく、具体的には、

(粒径の標準偏差／平均粒径) × 100 = 粒径分布の広さ(%)

によって分布の広さを定義したときの値が25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0024】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、厚みの分布が小さいことが好ましい。具体的には、

(厚みの標準偏差／平均厚さ) × 100 = 厚みの分布の広さ(%)

によって分布の広さを定義したときの値が25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0025】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文フォトグラフィシェ・コレスポンデンツ(Photographisch Korrespondenz)99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。

【0026】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子において、ハロゲン化銀突起部はホスト平板粒子の周縁部に形成することにより調製される。ここで、本発明において

平板粒子の周縁部とは、平板粒子の主平面の外周と、外周からの距離が平板粒子の円相当径の10%である点の集合により示される線分とで囲まれる範囲を指す。

【0027】本発明のハロゲン化銀突起部のハロゲン化銀組成は臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のいずれもが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1～13モル%が好ましく、0.1～10モル%が更に好ましい。

【0028】ハロゲン化銀突起部をホスト平板粒子に析出させる際、ハロゲン化物イオンを導入するが、複数のハロゲン化物イオンを導入する際は、銀との塩の溶解度が高いものから添加することが好ましい。

【0029】沃化銀の溶解度は臭化銀のそれよりも低く、また臭化銀の溶解度は塩化銀のそれよりも低いので、好ましい順序でハロゲン化物イオンを添加すると、塩化物イオンが接合部付近に付着するチャンスが最も高くなる。突起部が明確に層を形成し、塩化物イオン濃度の高い領域と低い領域を検出できる場合もあるが、好ましい順序でハロゲン化物を添加した場合には検出できないこともある。というのは、臭化物イオンも沃化物イオンも先に析出した塩化銀の塩化物をある程度置換する能力を有するからである。

【0030】本発明において、ホスト平板状ハロゲン化銀粒子の周縁部にエビタキシー結合部を形成する面心立方格子構造のハロゲン化銀突起部をホスト平板状ハロゲン化銀粒子の周縁部に最も近く、かつ平板状粒子の(111)面の50%未満を、好ましくは25%未満、最も好ましくは10%未満、最適には5%未満を占める部分に制限することが好ましい。

【0031】平板状粒子が沃化物濃度の低い中央領域と沃化物濃度の高い側部に配置された領域とを含む場合には、ハロゲン化銀突起部を平板状粒子の縁部と角部を含む側部に配置された領域によって形成される平板状粒子の部分に制御することが好ましい。

【0032】本発明の実施には、公称量のハロゲン化銀突起部〔総銀量(ホスト及びエビタキシーにおける銀を含む)に対して0.05モル%程度〕が有効である。ハロゲン化銀突起部を総銀量の50%未満に限定することが好ましい。

【0033】一般的に、0.3～25モル%のハロゲン化銀突起部濃度が好ましく、増感には濃度0.5～15モル%が最適である。

【0034】ハロゲン化物イオンを導入するときの、ホスト平板粒子を含む乳剤液の温度は、35～70°Cの任意の温度で導入される。また、pAgは6.0～8.5、pHは4～9の範囲が好ましい。

【0035】ハロゲン化銀突起部をホスト平板粒子の周縁部に形成させる際、ハロゲン化物イオンを導入する前に、ハロゲン化銀突起部がエビタキシャル付着する際の50 サイトディレクターとして作用する化合物(以下、サイ

トディレクター)を添加することが必要である。サイトディレクターを添加しないと、ハロゲン化銀突起部がホスト平板粒子の周縁部のみならず主平面全体に析出する。

【0036】本発明に好ましく用いられるサイトディレクターは、ハロゲン化銀粒子の分光増感色素として、当業界で一般に知られている化合物の任意のものでよく、具体的にはシアニン、メロシアニン、複合シアニン、複合メロシアニン、ホロポーラー、ヘミシアニン、スチリル及びヘミオキサノール色素等のうちハロゲン化銀とJ凝集体を形成する化合物が好ましい。特に緑色及び赤色吸收シアニン色素が好ましい。また、無機化合物のサイトディレクターとして沃化物やチオシアン化物、セレノシアン化物などを用いることができる。

【0037】サイトディレクターを導入するときのホスト平板粒子を含む乳剤液の温度は、35～70°Cの任意の温度で導入される。好ましくは35～60°Cである。

【0038】サイトディレクターを導入するときのホスト平板粒子を含む乳剤液のpAgは6.0～8.5、pHは4～9の範囲が好ましい。

【0039】本発明のハロゲン化銀粒子は転位を有してもよい。該転位は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 57 (1967) やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213 (1972) に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。

【0040】即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用メッシュに載せ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過にくくなるので、高圧型(0.25 μmの厚さの粒子に対して200 kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

きる。

【0041】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び/又は成長させる過程でカドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、カリウム塩、イリジウム塩(錯塩を含む)ロジウム塩(錯塩を含む)及び鉄塩(錯塩を含む)から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び/又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができる。

【0042】次に、前記一般式(1)で表される化合物について詳細に説明する。

【0043】本発明の一般式(1)で表される化合物は、硫黄及びセレン置換された環状ポリエーテル配位子を含んで成る金(I)錯体である。

【0044】一般式(1)において、X<sup>-</sup>はいずれか適するアニオン、例えばテトラフルオロ硼酸又は硝酸などであり、L<sup>1</sup>は少なくとも2つのチオエーテル基及び/又はセレノエーテル基を環内に有し、かつ該化合物は環状構造中に12～30個の原子を含んで成る環状配位子で示されるモノマー及びダイマーを含む。

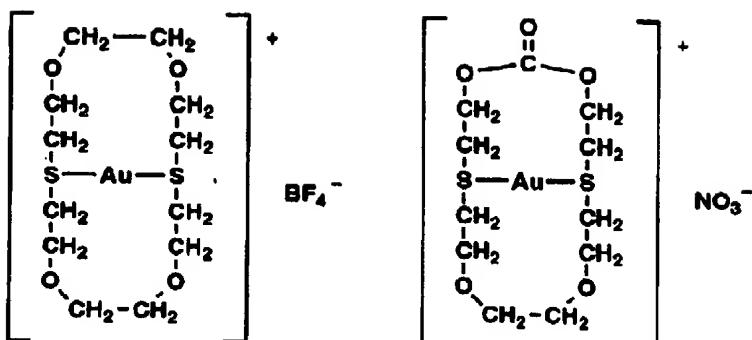
【0045】一般式(1)における、L<sup>1</sup>は前記一般式(2)で表されることが好ましい。

【0046】一般式(2)において、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>は各々独立して硫黄又はセレン原子であり、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はアルキレン鎖であり、ヘテロ原子、例えば酸素、硫黄、セレン及び窒素原子を含んでもよい5～14個の構成元素を含んで成り、かつ官能基、例えばカルボン酸エステル類もしくはカルボン酸アミド基などを含んでもよい。アルキレン基は、アルキル基又は別の官能基、例えばカルボン酸もしくはエステルおよびアルコールなどで更に置換してもよい。

【0047】本発明の一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

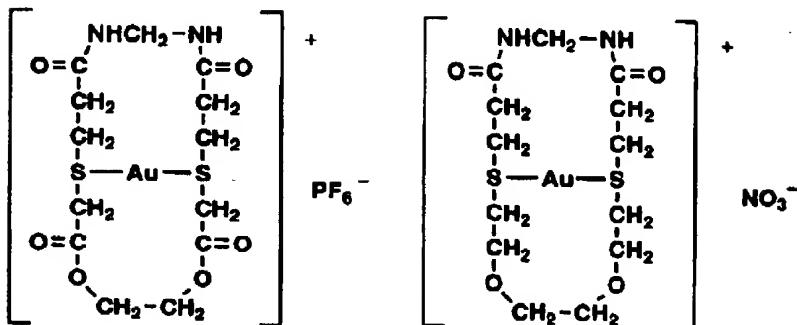
【0048】

〔化5〕

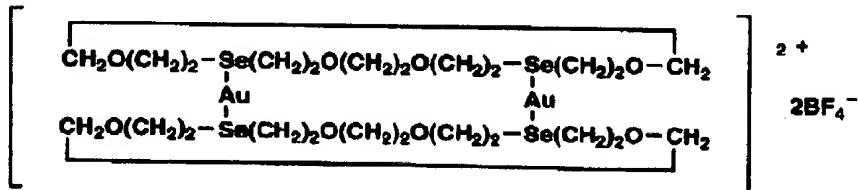
9  
1-110  
1-2

1-3

1-4



1-5



〔0049〕環状チオエーテル又はセレノエーテル錯体を含む本発明の一般式(1)で表される金(I)化合物は、キレート効果による高い安定性を有し、ジチオ硫酸金(I)三カリウムなどの活性硫黄原子を含む化合物より好ましく、この高い安定性は、環状チオエーテルが金(I)前駆体化合物から単座チオエーテル配位子を容易に置換する反応により新規化合物が合成可能であるという事実より証明される。

〔0050〕本発明の一般式(1)で表される金(I)化合物は、一般式(1)の $[\text{Au L}^1]^{\cdot} \text{X}^-$ で示されるモノマー又は $[\text{Au}_2 \text{L}^1]^{\cdot \cdot} 2\text{X}^-$ で示されるダイマーのいずれかの形で存在する。

〔0051〕上記、例示化合物1-1～1-4はモノマーであり、一方1-5はダイマーである。これらの化合物はモノマー又はダイマーのいずれの形で存在してもその成分比率は同一であり、単結晶X線回折法により識別

ができる。

〔0052〕化学増感反応の進行中、金(I)化合物を含有する錯イオンは、解離して金を放出し、ハロゲン化銀粒子上に増感中心を形成することが知られている。即ち、錯イオン中、金(I)に配位した配位子は、再びハロゲン化銀乳剤中に放出される。

〔0053〕また一般的に、金(I)化合物についての配位子として機能する化合物は銀(I)についての配位子として機能する事実より、銀錯塩生成活性を介して乳剤粒子に悪影響を及ぼさないであろう配位子を有する金(I)錯体を見いだすことの重要性が依然として存在する。

〔0054〕一般式(1)で表される金(I)化合物形成するに用いられる環状化合物I<sup>1</sup>は、米国特許第3,062,646号又は同4,782,013号に記載された方法により合成することができる。例えばアセトン

中、室温又はやや高温で一般式(1)の前駆体化合物を適量の環状化合物と反応させる工程を含み、金(I)前駆体化合物には、例えば米国特許第4,165,380号に記載されたタイプの2つの単座チオエーテル配位子を含む金(I)化合物が好ましい。

【0055】一般式(3)において、L<sup>1</sup>はメソイオン化合物、X<sup>-</sup>はアニオンであり、L<sup>2</sup>はルイス供与体をもつ化合物である。

【0056】メソイオン化合物L<sup>1</sup>は金(I)イオンに配位して水溶性となり、ハロゲン化銀乳剤の化学増感を可能にする金(I)化合物を形成できるようないずれかの化合物である。上記メソイオン化合物は、好ましくは下記一般式(5)で表される化合物である。

【0057】

【化6】

### 一般式(5)



【0058】一般式(5)において、複素環の+記号を持つ環は、複素環上の正の電荷と組合わさった6個の非局在化π電子を表す。a, b, c, d及びeはメソイオン化合物を完成するのに必要な置換、無置換の原子、例えばメソイオントリアゾリウム又はテトラゾリウム5員複素環を形成するに必要な炭素及び窒素原子を表す。

【0059】複素環の構成原子a, b, c, d及びeはCR<sub>n</sub>基はNR<sub>m</sub>基又はカルコゲン原子であってもよく、マイナス記号(-)は、複素環上の6個のπ電子と組合わさった環外基f上の2個の付加電子対を示す。環外基

fは、S、Se又はNR<sub>n</sub>であってもよく、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>基は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基及び複素環基であってもよく、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は結合して別の環を形成してもよい。

【0060】メソイオン化合物が、本発明の金(I)化合物中で金(I)に対して配位する場合は、環外基fを介する。酸素配位子が金(I)と安定な化合物を形成することは知られていないため、本発明では環外基fは酸素であることはない。

10 【0061】一般式(5)で表される化合物のうち、好ましくは一般式(4)で表される化合物である。

【0062】一般式(4)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等)、アルケニル基(例えばアリール基(置換、無置換のフェニル基等)、アミノ基の各基が挙げられる。上記置換基としては上記した基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等)が挙げられる。

20 【0063】一般式(3)、(4)で表される金(I)化合物の具体例を下記に示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】金(I)化合物の構造式中、メソイオン配位子上の部分電荷は、錯体イオンの総電荷と混同することを避けるために省略されている。複素環部分上の6個の非局在π電子を表す円は、そのまま記載するが、芳香族を示すものではない。

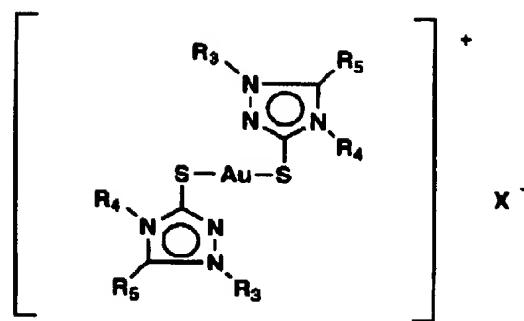
【0065】

【化7】

13

(8)

14

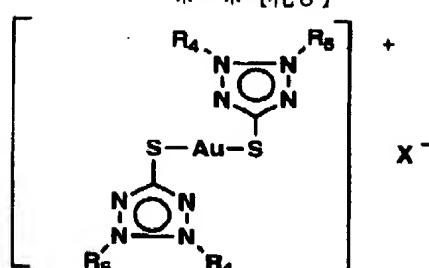


## 化合物No.

 $R_3$  $R_4$  $R_5$  $X^-$ 3-1  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $BF_4^-$ 3-2  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $I^-$ 3-3  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $Br^-$ 3-4  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $Cl^-$ 3-5  $CH_3$   $CH_2CH=CH_2$   $CH_3$   $BF_4^-$ 3-6  $CH_3$   $CH_2CH_2OCH_3$   $CH_3$   $BF_4^-$ 3-7  $CH_3$   $NH_2$   $CH_3$   $BF_4^-$ 3-8  $CH_3$   $C_6H_5$   $CH_3$   $BF_4^-$ 3-9  $CH_3$   $C_6H_5$   $CH_3$   $BF_4^-$ 3-10  $CH_3$   $C_6H_5$   $C_6H_5$   $BF_4^-$ 

[0066]

\* \* [化8]

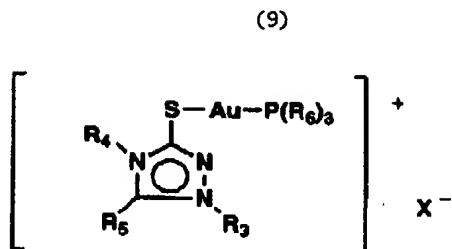


## 化合物No.

 $R_4$  $R_5$  $X^-$ 3-11  $C_6H_5$   $C_6H_5$   $BF_4^-$ 

[0067]

[化9]



化合物No.	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	X <sup>-</sup>
3-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
3-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
3-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>

【0068】これら本発明の金(I)化合物は、いずれの置換活性硫黄原子を含有しないため、当該技術分野で既知である特定の別の硫黄含有金化合物より優れており、従ってジチオ硫酸金(I)三ナトリウムでは不可能な硫黄増感剤の量及び選択を自由に実施できる。

【0069】本発明の金(I)化合物を形成するための出発物質として用いられるメソイオン化合物L'は、米国特許第4,378,424号に記載されている方法又はOil 11s及びRamsdenのAdvances in Heterocyclic Chemistry Vol. 19, Academic Press ロンドン(1976)の総説及びそこに引用されている文献に記載されている方法又はそれを参考に容易に合成することができる。

【0070】本発明の一般式(3)、(5)で表される金(I)化合物の合成法は、当該技術分野で既知の合成法により容易に合成することができる。また、金(I)前駆体化合物を適量のメソイオン化合物と反応させる方法も有益な合成法である。

【0071】即ち、室温(約20°C)又はわずかに高い温度で数分間以内に続いて起こる反応で、金(I)前駆体化合物の配位子が金(I)に対してより高い親和性を有するメソイオン化合物により置換される。反応生成物は結晶化法により単離精製する。

【0072】メソイオン化合物上の各種置換基は、最終生成物の金(I)化合物の溶解性を左右し、最も望ましい金(I)化合物は水に可溶性であり、水中で製造可能なものである。アセトンのような有機溶媒に可溶性であるものは、水性乳剤を増感するのに使用できる。

【0073】本発明の一般式(3)で表される金(I)化合物のルイス供与配位子とは、ルイス(Lewis)が定義したルイス塩基を言い、ルイスは水素イオンを含まないものについても酸、塩基の意味を拡張し、電子対を与えるものを塩基、電子対を受け入れるものを酸と定義した。即ち、配位子はすべて少なくとも1対の非結合電子対を持ち、錯体では中心イオンが電子対を受け入れて酸、塩基結合を生じたと考えることができる。配位子は電子供与体(ドナー)でルイス塩基、中心イオンは電子対受容体(アクセプター)でルイス酸となる。

【0074】ルイス供与配位子の具体例としては、例えば有機アミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、アルシン誘導体、二重結合を持つ有機分子などがあるが、本発明における好ましいルイス供与配位子としては、ホスフィン類P(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をルイス供与配位子として用いる。ここでR<sub>3</sub>は炭素数1~5のアルキル基であることが好ましく、具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブロビルホスフィン、トリブチルホスフィンなどが挙げられる。

【0075】次に、本発明に好ましく用いられる分光増感について説明する。

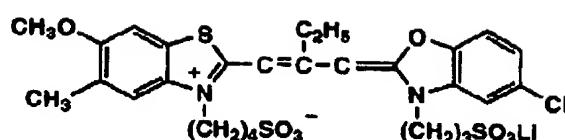
【0076】本発明に好ましく用いられる分光増感色素は、実質的に有機溶媒及び/又は界面活性剤が存在しない水系中で27°Cにおける溶解度が2×10<sup>-1</sup>~4×10<sup>-2</sup>モル/リットルである分光増感色素で、以下の化合物が挙げられる。

【0077】

【化10】

17

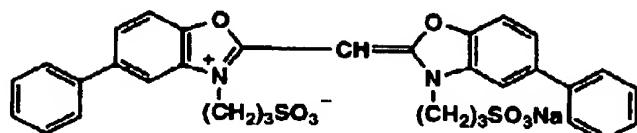
D-1



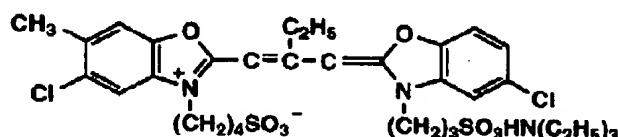
水に対する溶解度  
モル／リットル

 $13.1 \times 10^{-3}$ 

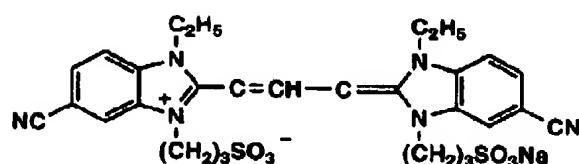
D-2

 $11.0 \times 10^{-3}$ 

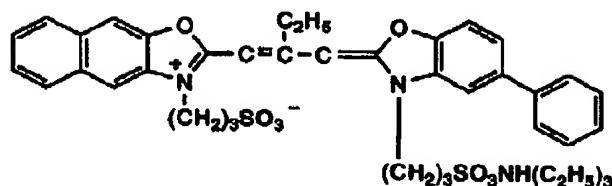
D-3

 $8.21 \times 10^{-3}$ 

D-4

 $5.75 \times 10^{-3}$ 

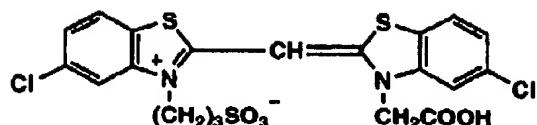
D-5

 $3.69 \times 10^{-3}$

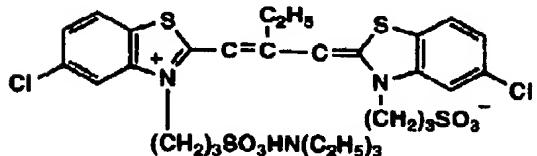
19

20

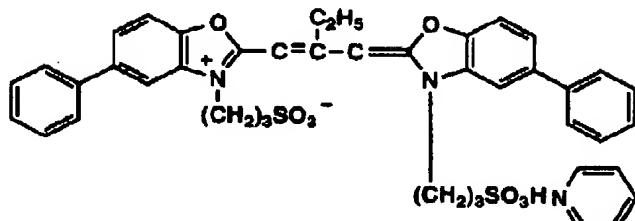
D-6

水に対する溶解度  
モル／リットル $1.63 \times 10^{-3}$ 

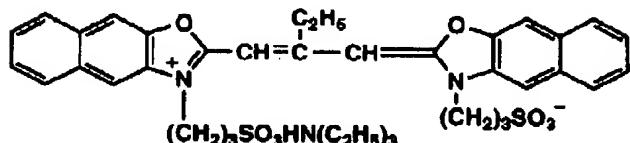
D-7

 $1.42 \times 10^{-3}$ 

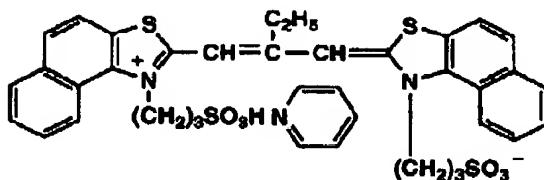
D-8

 $0.89 \times 10^{-3}$ 

D-9

 $0.37 \times 10^{-3}$ 

D-10

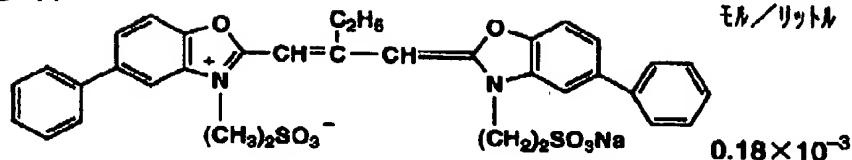
 $0.30 \times 10^{-3}$ 

[0079]

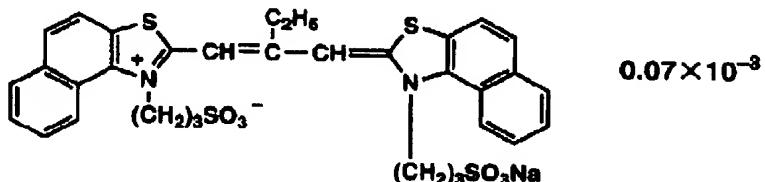
[化12]

21

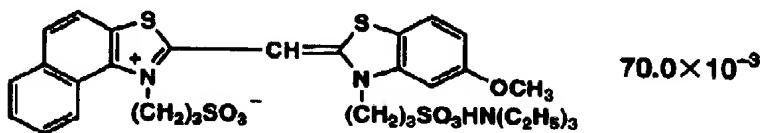
D-11



D-12



D-13



【0080】これらの分光増感色素は水系溶媒中にて機械的に粉碎、分散し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の固体微粒子状にする。これらの固体微粒子分散を調製するには、種々の分散機が有効に用いられる。具体的には高速攪拌機、ボールミル、サンドミル、コロイドミル、超音波分散機等が用いられるが、本発明においては高速攪拌機が好ましい。

【0081】また、これら分光増感色素は単独でも異なる二つ以上の分光増感色素を組み合わせて用いてもよく、組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。また、分光増感色素とともに、それ自身分光増感性を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であっても、強色増感作用を示す物質、例えば米国特許第2,933,390号、同3,635,721号記載の含窒素異節環核基で置換されたアミノスチルベン化合物、米国特許第3,743,510号記載の芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、カドミウム、アザインデン化合物などを含有してもよい。添加時期については、各形成、成長、脱塩、化学増感の各工程中、又は工程の間、或いは化学増感後のいずれでもよい。

【0082】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子の化学増感の方法は一般式(1)及び/又は(3)で表される化合物が用いられるが、通常の硫黄増感、還元増感、貴金属増感、カルコゲン化合物による増感やそれらの組み合わせが好ましく用いられる。

【0083】さらに、本発明の化合物以外の具体的な化学増感剤としては、アリルチオカルバミド、チオ尿素、

チオカルボフェート、チオエーテルやシスチンなどの硫黄増感剤、ポタシウムクロロオーレート、オーラスチオサルフェートやポタシウムクロロバラデートなどの貴金属増感剤、塩化錫、フェニルヒドラジンやレダクトンなどの還元増感剤、コロイドセレン、イソセレノシアネット類、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸及びセレノエステル類、セレノフォスフェート類、セレナイト類などのセレン増感剤などを挙げることができる。

30 【0084】本発明における好ましい態様としては、チオシアノ酸化合物の存在下で、本発明の一般式(1)又は(3)で表される金(1)化合物で化学増感されることが好ましい。併用する場合のチオシアノ酸化合物としては、チオシアノ酸金属塩やチオシアノ酸アンモニウムなどの水溶性塩類を用いることができるが、金属塩の場合は、写真性能に悪影響を及ぼさない金属元素を用いるよう注意すべきで、例えばチオシアノ酸カリウム、チオシアノ酸ナトリウムなどが好ましい。また、チオシアノ酸銀のような難溶性塩を微粒子で添加してもよい。

【0085】化学増感時または終了時に沃素イオンを供給することは感度や色素吸着の面から好ましい。特に沃化銀の微粒子の形態で添加する方法が好ましい。

40 【0086】化学増感をハロゲン化銀に吸着性をもつ化合物の存在下で行うことも好ましい。化合物として特にアゾール類、ジアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、インダゾール類、チアゾール類、ビリミジン類、アザインデン類、特にこれらのメルカブト基を有する化合物やベンゼン環を有する化合物が好ましい。

50 【0087】本発明の化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料の感度を向上させるのに有用である。

【0087】また、米国特許第3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号などに記載の組み合わせは特に有用である。なお増感色素は核形成、成長、脱塩、化学増感の各工程中又は工程間或いは化学増感後のいずれの時期に添加してもよい。

【0088】本発明の感光材料に用いられる親水性コロイドや結合剤としてはゼラチンを用いることが好ましいが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等のタンパク質ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デキストラン、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルビロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルビラゾール等の単独もしくは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。特にゼラチンとともに平均分子量5,000から10万のデキストランやポリアクリルアミドを併用することが好ましい。

【0089】ゼラチンには石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 16, 30頁(1966)に記載されるような酵素処理ゼラチンの他、ゼラチン誘導体(ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアート類、ブロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等の種々の化合物を反応させて得られるもの)が含まれる。

【0090】本発明のハロゲン化銀乳剤層ないし該乳剤層以外の構成層のいずれか任意の少なくとも1層に現像処理中に脱色又は/及び流出可能な染料を含有させると、高感度、高鮮鋭度で、かつ迅速処理適性を有した感光材料が得られる。感光材料に用いられる染料としては、感光材料に応じて、所望の波長を吸収して該波長の影響を除くことにより、鮮鋭性を向上させ得るような染料から適宜に選択して使用することができる。該染料は感光材料の現像処理中に脱色若しくは流出し、画像完成時には着色が視認出来ない状態となっていることが好ましい。

【0091】染料を固体微粒子状分散物として添加することも好ましい。染料の固体微粒子状分散物を製造する方法としては、具体的には、界面活性剤を使用して例えばボールミル、振動ミル、遊星ミル、サンドミル、ローラミル、ジェットミル、ディスクインペラーミル等の微分散機を用いて調製することができる。また、染料を弱アルカリ性水溶液に溶解した後、pHを下げて弱酸性とすることによって微粒子状固体を析出させる方法や染料

の弱アルカリ性溶解液と酸性水溶液を、pHを調整しながら同時に混合して微粒子状固体を作製する方法によって染料の分散物を得ることができる。染料は単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合して用いる場合には、それぞれ単独に分散した後混合してもよく、また、同時に分散することもできる。

【0092】染料を添加含有させる構成層は、ハロゲン化銀乳剤層若しくはそれより支持体に近い層又はその両方であることが好ましく、更に好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層中に添加するのが効果的である。染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましい。

【0093】上記染料の添加量は、鮮鋭性の目標に応じて、変えることが出来る。好ましくは、0.2~20mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは、0.8~15mg/m<sup>2</sup>である。

【0094】本発明の感光材料において、ハロゲン化銀乳剤層を着色する場合には、塗布前のハロゲン化銀乳剤液中、または親水性コロイドの水溶液に染料を加えて、これらの液を支持体上に直接或いは他の親水性コロイド層を介して種々の方法で塗布すれば良い。

【0095】前記した如く染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましいのであるが、このように染料を支持体に近い側に固定しておくためにモルダント剤を用いることが出来る。例えば、前記した染料の少なくとも1種と結合させるものとして、非拡散性モルダント剤を用いることが出来る。

【0096】非拡散性モルダントと染料を結合させる方法は、当業界で知られている種々の方法にて行われるが、特に、ゼラチンバインダー中に結合させる方法が好ましく適用される。その他、適当なバインダー中に結合させ、ゼラチン水溶液中に超音波等にて分散させる方法も適用出来る。

【0097】また、結合比は化合物により一様ではないが、通常水溶性染料1部に対して、非拡散性モルダントを0.1部から10部にて結合させる。そして、水溶性染料として添加する量は、非拡散性モルダントと結合させているため、該染料を単独で用いるよりも多量に用いることが出来る。

【0098】感光材料中に含有させる場合、構成層として染料と非拡散性モルダントとの結合物を含有する構成層を新設してもよく、その位置は、任意に選択出来るが、好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層として用いるのが効果的である。

【0099】固体微粒子状分散物を作成する際の界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤のいずれでも使用できるが、好ましくは、例えばアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、スル

ホ琥珀酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類などのアニオン性界面活性剤および例えばサボニン、アルキレンオキサイド誘導体、糖のアルキルエステル類などのノニオン界面活性剤である。

【0100】アニオン性活性剤および/またはノニオン性活性剤の使用量は、活性剤の種類あるいは前記染料の分散液条件などによって一様ではないが、通常、染料1g当たり0.1~2000mgでよく、好ましくは0.5~1000mgでよく、さらに好ましくは1~500mgでよい。染料の分散液での濃度としては、0.01~10重量%となるように使用され、好ましくは0.1~5重量%である。界面活性剤の添加位置は、染料の分散開始前に添加するのがよくまた、必要によっては分散終了後にさらに染料分散液に添加してもよい。これらアニオン性活性剤および/またはノニオン性活性剤は、それぞれ単独で使用してもよく、またそれぞれ2種以上を組合わせてもよく、さらに両者の活性剤を組合わせて用いてよい。

【0101】本発明のハロゲン化銀乳剤を支持体の片面のみに塗布する場合、通常アンチハレーション染料含有層を設けることが一般的である。アンチハレーション染料含有層は、乳剤と支持体の間であっても、支持体を挟んで乳剤層の反対側であっても良いが、染料の選択の幅が広がることから乳剤層の反対側にバック層として設けるのが好ましい。染料含有層の露光光源の波長における透過濃度は0.4~1.5が好ましく、より好ましくは0.45~1.2である。染料の添加方法はその性質により水溶液添加、ミセル分散添加、固体分散添加などがある。

【0102】本発明のハロゲン化銀写真感光材料の表面層には滑り剤として米国特許3,489,576号、同4,047,958号などに記載のシリコン化合物、特公昭56-23139号記載のコロイダルシリカなどの他に、パラフィンワックス、高級脂肪酸エステル、澱粉誘導体などを用いることができる。

【0103】本発明のハロゲン化銀写真感光材料構成層には、トリメチロールプロパン、ベンタンジオール、ブタンジオール、エチレングリコール、グリセリンなどのポリオール類を可塑剤として添加することができる。

【0104】さらに本発明においてはハロゲン化銀乳剤層乃至乳剤層以外の構成層のいずれか任意の少なくとも1層に、圧力耐性向上の目的でポリマーラテックスを含有させることができる。ポリマーラテックスとしてはアクリル酸のアルキルエステルのホモポリマーまたはアクリル酸スチレンなどとのコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、活性メチレン基、水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーからなるポリマーまたはコポリマーを好ましく用いることができる。

【0105】特にバインダーであるゼラチンとの親和性

を高めるためにアクリル酸のアルキルエステル、スチレンなど疎水性モノマーを主成分とした水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーとのコポリマーが最も好ましく用いられる。水溶性基を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸などであり、ゼラチンとの架橋性を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、N-メチローラクリルアミドなどである。

【0106】本発明においてはマット剤として例えば米国特許2,992,101号、同2,701,245号、同4,142,894号、同4,396,706号などに記載のようなポリメチルメタクリレートのホモポリマー又はメチルメタクリレートとメタクリル酸とのポリマー、澱粉などの有機化合物、シリカ、二酸化チタン、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウムなどの無機化合物の微粒子を併用することができる。粒子サイズとしては0.6~10μm、特に1~5μmであることが好ましい。

【0107】本発明においてマット剤としては有機物凝集粒子も用いることができる。有機物凝集粒子とは0.05~0.50μmの粒子径の小さい一時粒子が複数凝集した粒子径の1.0~20μmの凝集粒子を言う。凝集粒子の形状は球形、不定形のどちらでもよい。有機物としての成分はアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートやアルキル基をフッ素やケイ素で置換したメタクリレート、アクリレートやスチレンから任意に選択され、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよいがポリメチルメタクリレートが好ましい。具体例としては総研化学(株)製のGR-5、GR-5Pが挙げられる。ヘイズを劣化せずに効果を出すための好ましい添加量は10~200mg/m<sup>2</sup>である。

【0108】本発明においては耐圧性向上を目的として、ハロゲン化銀乳剤層に無機微粒子を含有させることができる。無機微粒子としては主成分がケイ素、アルミニウム、チタン、インジウム、イットリウム、スズ、アンチモン、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、バナジウム、

40 アルカリ金属、アルカリ土類金属などから選ばれる酸化物であるがその中でも透明性、硬度の点でケイ素酸化物(コロイダルシリカ)、アルミニウム酸化物、錫酸化物、バナジウム酸化物、イットリウム酸化物が好ましい。これらの無機酸化物が水に分散されてゾルになった際に、自身の水分散安定性を高めるために表面がアルミナ、イットリウム、セリウムなどで処理されていてもよい。またゼラチンとの親和性を高めるためにあらかじめ架橋されたゼラチンによりシェリングがされていてもよい。本発明に用いられる無機微粒子の好ましい使用量は添加すべき層のバインダーとして用いられているゼラチンに対して乾

50

燥重量比で0.05～1.0で、好ましくは0.1～0.7である。また上記の無機微粒子は併用してもよい。なお無機微粒子の好ましい粒径は1～300nmである。

【0109】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には水溶性ポリマーを含有させることができが好ましい。水溶性ポリマーとしては米国特許3,271,158号には記載されているようなポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドンなどを有効に用いることができる。またデキストリン、デキストラン、サッカロース、ブルランなどの多糖類も有効である。なかでもポリアクリルアミド、デキストラン、デキストリンが好ましく、特にデキストランが好ましい。これらの物質の平均分子量は好ましくは6万以下で、さらに好ましくは4万以下である。

【0110】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、黑白ハロゲン化銀写真感光材料（例えば、医療用感材、印刷用感材、一般撮影用ネガ感材等）、カラー写真感光材料（例えば、カラーネガ感材、カラーリバーサル感材、カラープリント用感材等）、拡散転写用感光材料、熱現像感光材料等であるが、好ましくは黑白ハロゲン化銀写真感光材料であり、特に好ましくは医療用感材である。

【0111】尚、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、乳剤層またはその他の層のある層に現像薬、例えばアミノフェノール、アスコルビン酸、ピロカテコール、ハイドロキノン、フェニレンジアミンまたは3-ビラソリドンを含んでもよい。

【0112】本発明の感光材料のハロゲン化銀乳剤層および非感光性の親水性コロイド層には無機または有機の硬膜剤を含有することが好ましい。例えば、クロム塩（クロムみょうばん、酢酸クロムなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス（ビニルスルホニル）メチルエーテル、N,N'-メチレンビス（β-（ビニルスルホニル）プロピオンアミドなど）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）、イソオキサゾール類、2-クロル-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチンなどを、単独または組み合わせて用いることができ、なかでも、活性ビニル化合物及び活性ハロゲン化合物が好まし

い。

【0113】本発明に用いられる硬膜剤として、高分子硬膜剤も有効に利用しうる。例えば、ジアルデヒド澱粉、ポリアクロレイン、アクロレイン共重合体のようなアルデヒド基を有するポリマー、エポキシ基を有するポリマー、ジクロロトリアジン基を有するポリマー、活性エステル基を有するポリマー、活性ビニル基、或いはその前駆体となる基を有するポリマーが好ましく、中でも特開昭56-142524号に記載されている長いスペーサーによって活性ビニル基、或いはその前駆体となる基がポリマー主鎖に結合されているようなポリマーが特に好ましい。

【0114】本発明の写真感光材料は、迅速処理に適するように、該感材の塗布工程において、予め適量の硬膜剤を添加しておき、現像-定着-水洗工程での水膨潤率を調整することで乾燥開始前の感材中の含水量を少なくしておくことが好ましい。

【0115】尚、本発明のハロゲン化銀感光材料は、現像処理中の膨潤率が150～250%が好ましく、膨張後の膜厚が70μm以下が好ましい。水膨潤率が250%を越えると乾燥不良を生じ、例えば自動現像機処理、特に迅速処理において搬送不良も併発する。また、水膨潤率が150%未満では現像した際に現像ムラ、残色が劣化する傾向がある。ここで、水膨潤率とは各処理液中で膨潤した後の膜厚と、現像処理前の膜厚との差を求め、これを処理前の膜厚で除して100倍したものと言う。

【0116】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる支持体としては、例えば前述のRD-1 7643の28頁及びRD-308119の1009頁に記載されているものが挙げられる。

【0117】適当な支持体としてはプラスチックフィルムなどで、これら支持体の表面は塗布層の接着をよくするために、下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

【0118】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、ハロゲン化銀乳剤に、更に目的に応じて種々の添加剤を添加することができる。使用される添加剤その他としては、例えばリサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643（1978年12月）、同No. 18716（1979年11月）及び同No. 308119（1989年12月）に記載されたものが挙げられる。それらの記載箇所を以下に掲載した。

【0119】

【表1】

添加剤	RD-17843		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648右上	998	III	
増感色葉	23	IV	648~649	998~998	IV	A
減感色葉	23	IV		998		B
染料	25~26	VIII	649~650	1003		VIII
現像促進剤	28	XXI	648右上			
カツリ抑制剤・安定剤	24	VI	649右	998~1000	VI	
增白剤	24	V	647右	998	V	
硬膜剤	26	X	651左上	1004~1005	X	
界面活性剤	26~27	XI	650右下	1005~1006	XI	
帯電防止剤	27	XII	650右下	1006~1007	XII	
可溶剤	27	XII	650右下	1008	XII	
スペリ剤	27	XII	650右下			
マット剤	28	XVI	650右	1008~1009	XVI	
バインダー	26	IX	651左	1003~1004	IX	
支持体	28	XVII		1009		XVII

【0120】次に本発明の感光材料の好ましい現像処理について述べる。

〔0121〕本発明の感光材料を現像する現像主葉として、例えばハイドロキノン、バラアミノフェノール類、例えばp-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノールなど、3-ビラゾリドン類としては、例えば1-フェニル-3-ビラゾリドン類、1-フェニル-3-ビラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ビラゾリドン、5, 5-ジメチル-1-フェニル-3-ビラゾリドン等を使用することができ、またこれらを併用して用いることもできる。

〔0122〕また、上記バラアミノフェノール類、3-アミノピラゾリドン類の好ましい使用量は0.004モル／リットルであり、より好ましくは0.04～0.12モル／リットルである。

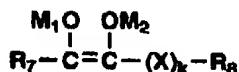
〔0123〕また、これら全現像処理液構成成分中に含まれるジヒドロキシベンゼン類、バラアミノフェノール類、3-ピラゾリドン類の総モル数が0.1モル／リットル以下が好ましい。

〔0124〕なお、近年、ジヒドロキシベンゼン類は環境の点から好ましくないことが叫ばれているため、現像主薬として下記一般式〔A〕で表されるレダクトン類を用いるのが好ましい。

[0125]

〔化13〕

### 一般式 (A)



〔0126〕式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々独立して置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアミノ基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアルキルチ

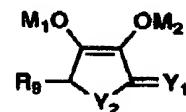
オ基を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $M_1$ 、 $M_2$ は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 $k$ は0又は1を表し、 $k$ が1のときはXは $-CO-$ 又は $-CS-$ を表す。

〔0127〕前記一般式〔A〕で示される化合物においてR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が互いに結合して環を形成した下記一般式〔A-a〕で示される化合物が好ましい。

[0128]

〔化14〕

### 一般式 (A-g)



〔0129〕式中、 $M_1$ 、 $M_2$ は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 $R_1$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のアミノ基、置換または無置換のアルコキシ基、スルホ基、カルボキシリ基、アミド基、スルホニアミド基を表し、 $Y_1$ はO又はSを表し、 $Y_2$ はO、Sまたは $NR_{10}$ を表し、 $R_{10}$ は置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基を表す。

40 [0130] 前記一般式〔A〕又は一般式〔A-a〕におけるアルキル基としては、低級アルキル基が好ましく、たとえば炭素数1～5のアルキル基であり、アミノ基としては無置換のアミノ基あるいは低級アルキル基で置換されたアミノ基が好ましく、アルコキシ基としては低級アルコキシ基が好ましく、アリール基としては好ましくはフェニル基あるいはナフチル基等であり、これらの基は置換基を有していてもよく、置換しうる基としては、ヒドロキシル基、ハログン原子、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基、アミド基、スルホニアミド基等が好ましい置換基と本発明に係る前記一般式〔A〕又

は一般式 [A-a] で表される具体的化合物例を以下に \* [0131]  
示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 \* [化15]

## 一般式 (A)

化合物No.	X	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
A-1	- (k=0)	$\text{HOCH}_2-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-2	- (k=0)	$\text{CH}_3-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-3	- (k=0)	$\text{HOCH}_2-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-$	-CH <sub>3</sub>	H	H
A-4	- (k=0)	$\text{CH}_3-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-$	-CH <sub>3</sub>	H	H
A-5	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$ (k=1)	$\text{HOCH}_2-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-6	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$ (k=1)	$\text{CH}_3-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-7	$\begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$ (k=1)	$\text{HOCH}_2-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-8	$\begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$ (k=1)	$\text{CH}_3-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-9	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$ (k=1)	HO-CH <sub>2</sub> -	-OH	Na	H
A-10	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$ (k=1)	HO-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>	H	H
A-11	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$ (k=1)	HO-CH <sub>2</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
A-12	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$ (k=1)	HO-CH <sub>2</sub> -	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	Na

[0132]

[化16]

一般式 [A-a]  
33

34

化合物No.	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	R <sub>9</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
A-13	O	O	H	H	H
A-14	O	O	H <sub>3</sub> C—	H	H
A-15	O	O	CH <sub>2</sub> — OH	H	H
A-16	O	O	CH <sub>3</sub> —CH— OH	H	H
A-17	O	O	HOCH <sub>2</sub> —CH— OH	H	H
A-18	O	O	CH <sub>3</sub> —CH— OH	Na	H
A-19	O	O	HOOCCH <sub>2</sub> —CH— OH	H	Na
A-20	S	O	H	Na	H
A-21	S	O	CH <sub>3</sub> —CH— OH	H	H
A-22	S	O	HOCH <sub>2</sub> —CH— OH	H	H
A-23	O	NCH <sub>3</sub>	H	H	H
A-24	O	NH	HOCH <sub>2</sub> —CH— OH	H	K
A-25	O	S	H	H	H
A-26	O	S	HOCH <sub>2</sub> —CH— OH	H	H
A-27	O	S	CH <sub>3</sub> —CH— OH	H	H
A-28	S	S	H	H	H
A-29	S	S	HOCH <sub>2</sub> —CH— OH	H	H
A-30	S	S	H	H	H

【0133】これらの化合物は、代表的にはアスコルビン酸或いはエリソルビン酸又はそれらから誘導される誘導体であり、市販品として入手できるか或いは容易に公知の合成法により合成することができる。

【0134】なお、上記レダクトン類を含有した現像液を用いて本発明のハロゲン化銀写真感光材料を処理した場合、従来の処理では不十分であった銀色調のレベルが向上したのは驚くべき効果であった。

【0135】保恒剤としては、亜硫酸塩類、例えば亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、レダクトン類、例えばビペリジノヘキソースレダクトンなどを含んでもよく、

40 これらは、好ましくは0.2~1モル/リットル、より好ましくは0.3~0.6モル/リットル用いるのがよい。また、アスコルビン酸類を多量に添加することも処理安定性につながる。

【0136】アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三磷酸ナトリウム、第三磷酸カリウムの如きpH調節剤を含む。さらに特開昭61-28708号明細書記載の硼酸塩、特開昭60-93439号明細書記載のサッカローズ、アセトオキシム、5-スルホサリチル酸、磷酸

50 塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。これらの薬剤

の含有量は現像液のpHを9.0~13、好ましくはpH10~12.5とするように選ぶ。

【0137】溶解助剤としては、ポリエチレングリコール類、およびこれらのエステルなど、増感剤としては、例えば四級アンモニウム塩など、現像促進剤、界面活性剤などを含有させることができる。

【0138】銀スラッジ防止剤としては、特開昭56-106244号記載の銀汚れ防止剤、特開平3-51844号記載のスルフィド、ジスルフィド化合物、特願平4-92947号記載のシスティン誘導体あるいはトリアジン化合物が好ましく用いられる。

【0139】有機抑制剤としてアゾール系有機カブリ防止剤、例えばインダゾール系、イミダゾール系、ベンツイミダゾール系、トリアゾール系、ベンツトリアゾール系、テトラゾール系、チアシアゾール系化合物が用いられる。

【0140】無機抑制剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムなどを含有する。この他、L. F. A. メイソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」フォーカルプレス社刊(1966年)の226~229頁、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。処理液に用いられる水道水中に混在するカルシウムイオンを隠蔽するためのキレート剤には、有機キレート剤として特開平1-193853号記載の鉄とのキレート安定化定数が8以上のキレート剤が好ましく用いられる。無機キレート剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カルシウム、ポリリン酸塩等がある。

【0141】現像硬膜剤としてはジアルデヒド系化合物を用いてもよい。この場合、グルタルアルデヒドが好ましく用いられる。但し、迅速処理のためには、硬膜剤は現像処理工程で作用させるより、前記のように予め感光材料の塗布工程で硬膜剤を含有させ作用させる方が好ましい。

【0142】本発明に用いられる現像液の処理温度は、好ましくは25~50°Cで、より好ましくは30~40°Cである。現像時間は3~90秒であり、より好ましくは5~60秒である。本発明の処理時間はDry to

Dryで15~210秒であるが、迅速処理適性を満たしている点から以下の定義に基づいた処理方法であることが好ましい。即ち、 $I^{0.75} \times t = 20 \sim 40$  ( $0.7 < I < 4.0$ ) で表される自動現像機で処理することが好ましい。

【0143】式中Iはフィルム挿入口第1ローラー対からフィルム乾燥口の最終ローラー対までの長さ(単位:m)を、tは上記Iを通過するのに要する時間(単位:秒)を表す。

【0144】本発明における補充は、処理剤疲労と酸化疲労相当分を補充する。補充法としては、特開昭55-

126243号に記載の幅、送り速度による補充、特開昭60-104946号記載の面積補充、特開平1-149156号記載の連続処理枚数によりコントロールされた面積補充でもよく、補充量は処理する感光材料1m<sup>2</sup>当たり200ml以下である。

【0145】好ましい定着液としては、当業界で一般に用いられている定着素材を含むことができる。通常pHは3.8以上、好ましくは4.2~5.5である。

【0146】定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩であり、定着速度からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。該チオ硫酸アンモニウムの濃度は0.1~5モル/リットルの範囲が好ましく、より好ましくは0.8~3モル/リットルの範囲である。

【0147】本発明に用いられる定着液は酸性硬膜を行うものであってもよい。この場合硬膜剤としてはアルミニウムイオンが用いられる。例えば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、カリ明礬などの形態で添加される。

【0148】ただし、迅速処理のためには、硬膜剤は定着処理工程で作用させるよりも、前記のように予め感光材料の塗布工程で硬膜剤を含有させ作用させる方が好ましい。

【0149】その他定着液には、所望により亜硫酸塩、重亜硫酸塩等の保恒剤、酢酸、硼酸等のpH緩衝剤、鉛酸(硫酸、硝酸)や有機酸(クエン酸、蘋酸、リンゴ酸など)、塩酸などの各種酸や金属水酸化物(水酸化カリウム、ナトリウム)等のpH調整剤や硬水軟化能を有するキレート剤を含むことができる。

【0150】定着促進剤としては、例えばチオ尿素誘導体、チオエーテルなどが挙げられる。

【0151】

【実施例】以下、本発明を実施例にて詳細に説明するが、本発明の実施態様はこれらによって限定されるものではない。

【0152】実施例1

(化合物1-1の合成) 1,10-ジチア-4,7,13,16-テトラオキサシクロオクタデカン0.215gを約50°Cのエタノール8mlに溶解した。この溶液を室温のアセトン/エタノール1:1の混合溶媒4ml中に、米国特許第4,165,380号の記載の方法に従って調製したビス(ペンタメチレンスルフィド)

(I) テトラフルオロボレート0.355gの溶液を滴下した。15分間攪拌した後、微細白色沈殿が出現し始めた溶液を蒸発濃縮し、次いで白色沈殿を濾過乾燥し、さらに沈殿物を熱アセトンから再結晶して化合物1-1を得た。元素分析値はAuS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>と一致した。単X線回折法での検討では、金原子が上記例示1-1化合物の構造により表される2つの硫黄原子により大環状環のキャビティ内で配位していることを明示した。分子は対称中心を所有し、2つのAu-S結合の長

さは2.285(1) Åである。S-Au-S結合角度は結晶学的対称により必要とされるように厳密な直線である。

【0153】(化合物3-1の合成)最初に、金(I)出発物質としてビス(テトラメチルチオウレア)テトラフルオロ硼酸金(I)を下記により調製した。HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>Oを0.255gを水5mlに溶解し、ある程度水に溶解させたテトラメチルチオウレア0.327gに滴下した。最初暗橙色及び赤色の沈澱を形成したが、約50~60°Cで攪拌すると、その溶液は完全透明になった。49%のHBF<sub>4</sub>溶液0.2mlを加え、数時間冷却後、白色小板状の生成物を濾出した(収率84%)

\* %)。この中間金(I)化合物0.228gを約60°Cまで加熱して水4mlに溶解し、次いで室温の1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート0.126gの溶液に添加した。沈澱の生成開始後、数時間冷蔵庫に放置後、濾過した。生成物の収率は86%であった。この生成物を热水から再結晶し、元素した結果、化合物3-1の構造式と適合した。単結晶X線回折では、平均結合長さ2.27Å金-硫黄結合を担持する直線状二配位錯体としてその構造を確認した。

【0154】(種乳剤1の調製)下記のようにして種乳剤1を調製した。

【0155】

A<sub>1</sub>

オセインゼラチン	24.2g
水	9657ml
ポリブロビレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシ	
ネートナトリウム塩(10%メタノール水溶液)	6.78ml
臭化カリウム	10.8g
10%硝酸	114ml

B<sub>1</sub>

2.5N 硝酸銀水溶液	2825ml
-------------	--------

C<sub>1</sub>

臭化カリウム	841g
水で	2825ml

D<sub>1</sub>

1.75N 臭化カリウム水溶液	
-----------------	--

42°Cで特公昭58-58288号に記載の混合攪拌機を用いて溶液A<sub>1</sub>に溶液B<sub>1</sub>及び溶液C<sub>1</sub>の各々464.3mlを同時混合法により1.5分を要して添加し、核形成を行った。

【0156】溶液B<sub>1</sub>及び溶液C<sub>1</sub>の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A<sub>1</sub>の温度を60°Cに上昇させ、3%KOHでpHを5.0に合わせた後、再び溶液B<sub>1</sub>と溶液C<sub>1</sub>を同時混合法により、各々5.4ml/minの流量で42分間添加した。この42°Cから60°Cへの昇温及び溶液B<sub>1</sub>、C<sub>1</sub>による再同時混合の間の銀電位(飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を溶液D<sub>1</sub>を用いてそれぞれ+8mV及び+16mVになるよう制御した。

※

下記銀電位制御量

※【0157】添加終了後3%KOHにてpHを6.0に合わせ直ちに脱塩、水洗を行った。

【0158】この種乳剤はハログン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.064μm、平均粒径(円直径換算)は0.595μmであることを電子顕微鏡にて確認した。また、厚さの変動係数は40%、双晶面間距離の変動係数は42%であった。

【0159】(E m-1の調製)前記種乳剤1と以下に示す4種の溶液を用い、平板状ハログン化銀乳剤E m-1を調製した。

【0160】

A<sub>2</sub>

オセインゼラチン	34.03g
ポリブロビレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシ	
ネートナトリウム塩(10%メタノール水溶液)	2.25ml
種乳剤1	1.722モル相当
水で	3150mlに仕上げる。

【0161】

B<sub>2</sub>

臭化カリウム	1734g
水で	3644mlに仕上げる。

【0162】

39

40

C,

硝酸銀

水で

【0163】

D,

3重量%のゼラチンと沃化銀粒子（平均粒径0.05μm）から成る  
微粒子乳剤（\*）

微粒子乳剤（\*）は、0.06モルの沃化カリウムを含む5.0重量%のゼラチン水溶液6.64リットルに7.06モルの硝酸銀及び7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液のそれぞれ2リットルを、10分間かけて添加した。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40°Cに制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。

【0164】反応容器内で溶液A<sub>1</sub>を60°Cに保ちながら激しく攪拌し、そこに溶液B<sub>1</sub>の一部と溶液C<sub>1</sub>の一部及び溶液D<sub>1</sub>の半分量を5分かけて同時混合法にて添加し、その後、引き続き溶液B<sub>1</sub>と溶液C<sub>1</sub>の残量の半分量を37分かけて添加し、また、引き続き溶液B<sub>1</sub>の一部と溶液C<sub>1</sub>の一部及び溶液D<sub>1</sub>の残り全量を15分かけて添加し、最後に溶液B<sub>1</sub>と溶液C<sub>1</sub>の残り全量を33分かけて添加した。

【0165】この間pHは5.8に、pAgは8.8に終始保った。ここで、溶液B<sub>1</sub>と溶液C<sub>1</sub>の添加速度は臨界成長速度に見合ったように時間に対して関数様に変化させた。

【0166】添加終了後、乳剤を40°Cに冷却し、限外濾過脱塩を行った後、10%ゼラチン溶液を加え50°Cで30分間攪拌し再分散した。再分散後、40°CにてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。

【0167】得られたハロゲン化銀乳剤を電子顕微鏡観察したところ、平均粒径0.984μm、平均厚さ0.22μm、平均アスペクト比約4.5、粒径分布の広さ18.1%の平板状ハロゲン化銀粒子であった。また、双晶面間距離の平均は0.020μmであり、双晶面間距離と厚さの比が5以上の粒子が全平板状ハロゲン化銀粒子の97%（個数）、10以上の粒子が49%、15以上の粒子が17%を占めていた。

【0168】（Em-2の調製）上記Em-1を40°Cにて溶融し、硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液を同時添加することによりpAgを7.5に調整した。このとき硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀の沃化含有率が12モル%となるよう比で添加した。

【0169】次に、最初のEm-1の量に対し、2モル%の塩化ナトリウム溶液を添加後、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、沃化銀微粒子乳剤（Em-1の調製で用いたのと同じもの）及び硝酸銀溶液をこの順序で添加した。硝酸銀の添加量はハロゲン化銀粒子の全銀量に対し6モル%になるような量を添加した。結局このEm-2

2478g  
4165mlに仕上げる。

0.080モル相当

の調製で添加したハロゲン化物の組成比（モル%）はC1:Br:I=42:42:16になるよう添加した。

【0170】得られたEm-2を電子顕微鏡観察したところ、周縁部のみならず主平面（111）面上の全面にエピタキシャル付着した多数のハロゲン化銀突起物が観察された。

【0171】（Em-3の調製）Em-2の調製において、塩化ナトリウムの添加と塩化カルシウム添加の間に、銀1モル当たり下記増感色素（A）0.6ミリモル、増感色素（B）0.06ミリモルを固体微粒子状の分散物として添加した以外はEm-2の調製と同様にしてEm-3を調製した。

【0172】分光増感色素の固体微粒子状分散物は、特開平5-297496号に記載の方法に準じた方法によって調製した。

【0173】即ち、増感色素の所定量を予め27°Cに調温した水に加え高速攪拌機（ディゾルバー）で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た。このとき、増感色素（A）の濃度が2%になるよう調整した。

【0174】増感色素（A）

5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-（3-

3スルホプロビル）オキサカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

増感色素（B）

5,5'-ジ-（ブキシカルボニル）-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ-（4-スルホブチル）ベンゾイミダゾロカルボシアニン-ナトリウム塩無水物  
得られたEm-3を電子顕微鏡観察したところ、主平面（111）面上の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。

【0175】（Em-1の化学増感）得られたEm-1

を60°Cにした後、上記分光増感色素（A）、（B）を各々銀1モル当たり0.6モル、0.006モルを固体微粒子状の分散物として添加した後、銀1モル当たりアデニン1.5mg、表2に示す化学増感剤の混合水溶液及び銀1モル当たりトリフェニルfosfinセレナイト0.2gの分散液を加え、総計2時間の熟成を施した。熟成終了時に安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン（TAI）を銀1モル当たり500mg添加した。

【0176】なお、上記の添加剤とその添加量（銀1モル当たり）を下記に示す。

50 ル当たり）を下記に示す。

[0177]

増感色素(A)	0.6モル
増感色素(B)	0.006モル
アデニン	15mg
チオシアノ酸アンモニウム	95mg
本発明の金(I)化合物	表2記載量
チオ硫酸ナトリウム	3.5mg
沃化銀微粒子乳剤(平均粒径0.06μm)	280mg
トリフェニルfosfinセレナイト	0.2mg
TAI	500mg

上記のトリフェニルfosfinセレナイトの分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニルfosfinセレナイト120gを50°Cの酢酸エチル30kg中に添加、攪拌し、完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水3.8kgに溶解し、これにドデシルベンゼンズルフォン酸ナトリウム25wt%水溶液9.3gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直徑10cmのディゾルバーを有する高速攪拌型分散機により50°C下において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3wt%以下になるまで攪拌を行いつつ酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して8\*

\*0kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して上記調製に使用した。

[0178] (Em-2, Em-3の化学増感) 増感色素(A)、(B)を添加せず、後はEm-1の化学増感と同様にしてEm-2, Em-3の化学増感を行った。

[0179] 次に濃度0.15に青色着色したX線用のポリエチレンテレフタレートフィルムベース(厚みが17.5μm)の両面に、下記のクロスオーバーカット層、乳剤層、保護層の順に均一に下記の所定の塗布量になるよう同時に重層塗布、乾燥し、試料No.1~18を作製した。

[0180]

## 第1層(クロスオーバーカット層)

固体微粒子分散体染料(AH)	50mg/m <sup>2</sup>
ゼラチン	0.2g/m <sup>2</sup>
デキストリン(平均分子量:1000)	0.05g/m <sup>2</sup>
デキストラン(平均分子量:40000)	0.05g/m <sup>2</sup>
ドデシルベンゼンズルフォン酸ナトリウム	5mg/m <sup>2</sup>
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	5mg/m <sup>2</sup>
平均粒径0.014μmのコロイダルシリカ 化合物(I)	10mg/m <sup>2</sup>
	5mg/m <sup>2</sup>

## 第2層(乳剤層)

※で示す。

上記で得た各々の乳剤に、下記の各種添加剤を加えた。

[0181]

但し、添加剤の添加量はハログン化銀1モル当たりの量※

1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール	10mg
1-トリメチロールプロパン	14g
化合物(C)	30mg
t-ブチルーカテコール	150mg
ポリビニルビロリドン(分子量10,000)	850mg
スチレン-無水マレイン酸共重合体	2.0g
デキストリン(平均分子量:1000)	1.2g
デキストラン(平均分子量:10000)	1.2g
ニトロフェニル-トリフェニルホスホニウムクロリド	50mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	1.7g
1,1ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン	6.2mg
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )COOH,	700mg
2-メルカブトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	

	30 mg
コロイダルシリカ(デュポン社製ルドックスAM)	28.5 g
ラテックス(L)(固体分として)	28.5 g
化合物(D)	150 mg
化合物(E)	30 mg
化合物(F)	30 mg

但し、ゼラチンとしては0.8 g/m<sup>2</sup>になるように調整した。  
\* [0182]

\*

## 第3層(保護層)

ゼラチン	0.8 g/m <sup>2</sup>
平均粒径5 μmのポリメチルメタクリレートからなるマット剤	21 mg/m <sup>2</sup>
平均粒径3 μmのポリメチルメタクリレートからなるマット剤	28 mg/m <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> O	36 mg/m <sup>2</sup>
ホルムアルデヒド	20 mg/m <sup>2</sup>
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	10 mg/m <sup>2</sup>
化合物(G)	15 mg/m <sup>2</sup>
化合物(H)	5 mg/m <sup>2</sup>
化合物(I)	30 mg/m <sup>2</sup>
化合物(J)	10 mg/m <sup>2</sup>

得られた試料の塗布銀量は、片面当たり1.5 g/m<sup>2</sup>、ゼラチン量は2.5 g/m<sup>2</sup>である。

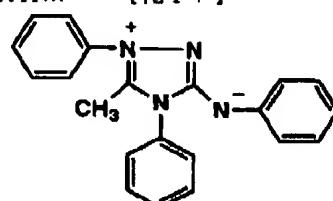
[0183] また、得られた試料は40°C、50%RH※

※の環境下に24時間放置した。

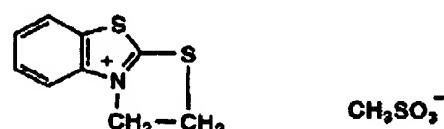
[0184]

[化17]

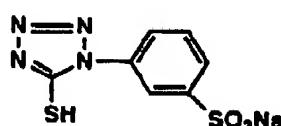
## 化合物(C)



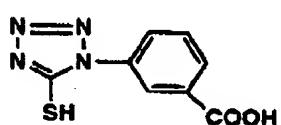
## 化合物(D)



## 化合物(E)

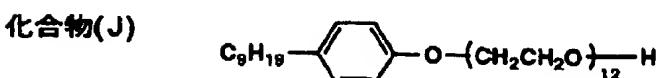
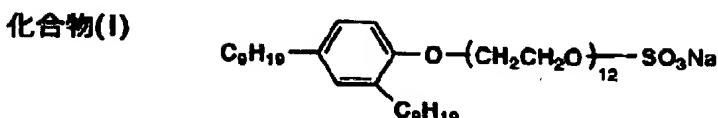
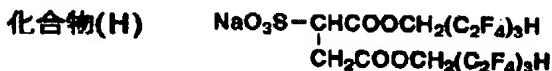
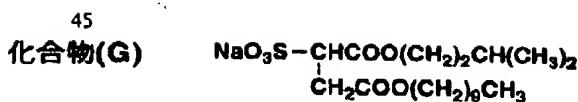


## 化合物(F)

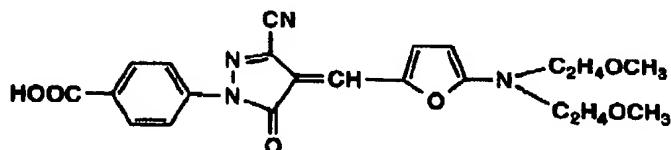


[0185]

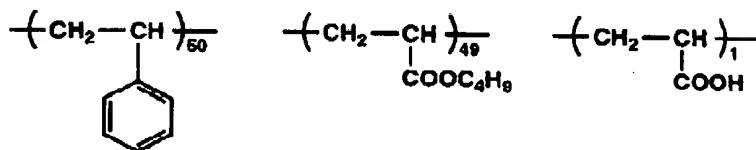
50 [化18]



## 固体微粒子分散体染料 (A H)



## ラテックス (L)



【0186】(現像処理剤の調製)以下の操作(A～D)に従って固体処理剤として現像補充用錠剤、定着用補充用錠剤を調製した。

【0187】操作(A) 現像補充用錠剤A剤の作成  
現像主薬としてエリソルビン酸ナトリウム13000gを市販のバントムミル中で平均粒径10μmになるまで粉碎する。この微粉に、亜硫酸ナトリウム4877g、フェニドン975g、ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム(DTPA)1635gを加え、ミル中で30分間混合して市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして、調製した造粒物にD-マンニトール2167gを25℃、40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所(株)製タフブレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を8.715gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像補充用錠剤A剤を作成し

た。

【0188】操作(B) 現像補充用錠剤B剤の作成  
炭酸カリウム19500g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール8.15g、炭酸水素ナトリウム3.

25g、グルタルアルデヒド亜硫酸付加物650g、ポリエチレングリコール#6000を1354gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は30.0mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られた混合物を上記と同様の打錠機により1錠当たりの充填量を9.90gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像補充用錠剤B剤を作成した。

【0189】操作(C) 定着補充用錠剤C剤の作成  
チオ硫酸アンモニウム18560g、亜硫酸ナトリウム1392g、水酸化ナトリウム580g、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム2.32gを操作(A)と同様に粉碎、造粒する。水の添加量は500mlとし、造粒後、造粒物を60℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして、得られた混合物

40  
50